

1 of 1 DOCUMENT

COPYRIGHT: 1982, JPO & Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

57011834

January 21, 1982

PREPARATION OF THIN OXIDE MAGNETIC FILM

INVENTOR: HATTORI MASUZO

APPL-NO: 55086178

FILED-DATE: June 25, 1980

ASSIGNEE-AT-ISSUE: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

PUB-TYPE: January 21, 1982 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: C 01G049#2

IPC ADDL CL: H 01F010#20, H 01F041#22

ENGLISH-ABST:

PURPOSE: To obtain a dense thin magnetic film, containing small crystals of the product, and having a smooth surface, by blowing an evaporated fume of iron chloride with an oxidizing gas on a heated substrate, reducing the resultant thin film of alpha-Fe (2)O (3), and reoxidizing the reduced film to give gamma-Fe (2)O (3).

CONSTITUTION: An iron (ferric) chloride, e.g. FeCl (3). 6H (2)O or FeCl (3), or a mixture thereof is dissolved in a solvent, e.g. water, alcohol, ether or acetone, to give a solution, which is then evaporated at a temperature near the boiling point, e.g. 200W350[deg]C, to give an evaporated fume. The resultant fume and an oxidizing gas as a carrier gas are blown on the surface of a substrate heated at 400W700[deg]C, optimally 550W650[deg]C, and thermally decomposed to give iron oxide alpha-Fe (2)O (3) and hydrochloric acid gas. The resultant thin film of alpha-Fe (2)O (3) is then reduced to give Fe (3)O (4), which is reoxidized to afford gamma-Fe (2)O (3).

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-11834

⑫ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和57年(1982)1月21日

C 01 G 49/02

7202-4G

H 01 F 10/20

7303-5E

発明の数 1

41/22

7303-5E

審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 酸化物磁性薄膜の製造法

門真市大字門真1006番地松下電
器産業株式会社内

⑮ 特 願 昭55-86178

⑯ 出 願 人 松下電器産業株式会社

⑰ 出 願 昭55(1980)6月25日

門真市大字門真1006番地

⑱ 発 明 者 服部益三

⑲ 代 理 人 弁理士 芝崎政信

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物磁性薄膜の製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 鉄塩化物の溶液を該鉄塩化物の沸点付近の温度で加熱蒸発してえた蒸発煙を、酸化性ガスをキャリアガスとして加熱した基板上に導いてその表面に吹付け、熱分解反応によって該基板上に α -Fe₂O₃の薄膜を形成し、該薄膜を還元してFe₃O₄とした後、再び酸化して γ -Fe₂O₃とすることを特徴とする酸化物磁性薄膜の製造法

- (2) 特許請求の範囲(1)において、前記鉄塩化物はFeCl₃・6H₂O又はFeCl₃若しくはこれらの混合物であって、その溶媒は水、アルコール、エーテル又はアセトンであり、これを加熱蒸発する温度は200°〜350℃であり、前記基板の加熱温度は400°〜700℃であることを特徴とする酸化物磁性薄膜の製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁気記録媒体、特に電算機などに使用するディスク状の磁気記録媒体の表面に形成する酸化物磁性薄膜の製造法に関するものである。この種の磁性薄膜を形成する方法には、 γ -Fe₂O₃を主成分とする磁性体粉末にバインダーを加えてディスクの表面に塗布する方法と、Ni-Co-P系の強磁性薄膜をメッキによって形成する方法とがあり、後者は磁気特性のすぐれている点で注目されているがメッキ作業の条件を確定することが困難なことおよび形成した薄膜の機械的強度が十分でないことなどの理由で、実用化がおくれており、現在行なわれている方法は、殆んど前者の方法である。

ところで、最近では電算機が大型となり、かつ、高密度の記録が行なわれるようになったが、 γ -Fe₂O₃粉末にバインダーを加えた磁性薄膜は磁気記録に関与する γ -Fe₂O₃が20%程度で、残余は磁気記録に関与しないバインダーで占めている。したがって高密度の記録を行なうために、 γ -Fe₂O₃粒子の微粒子化と高密度の配間

比、機械的研磨による塗布膜の薄膜化が行なわれるが、その記録密度は20,000 BPTが限度とされている。このように γ - Fe_2O_3 粉末のバインダーによる塗布膜には記録密度に限界があるので、さらに高密度の記録の要請に答える手段として、 Fe を真空中で蒸着する方法、酸化性ふん囲気中で Fe_2O_3 を蒸着する方法、 Fe ターゲットを用い、 Fe 、 α - Fe_2O_3 などの薄膜をスパッタリングによって形成する方法、 α - Fe_2O_3 をターゲットに用い還元性ふん囲気中で Fe_2O_3 の薄膜をスパッタリングによって形成する方法、あるいは鉄の塩化物を含む溶液をノズルから加熱された記録媒体に噴霧状に吹付けて薄膜を形成する方法などが考えられている。

本発明はこれら従来の方法のうち、鉄塩化物を含む溶液を加熱した基板に吹付けて薄膜を形成する吹付法を改良することを意図するものである。すなわち、従来の吹付法によってえられた酸化鉄の薄膜は結晶粒子が不揃いで、かつ吹付け時の噴霧のむらによって被膜が不均一に形

成される。これは磁気ディスクのように表面の平滑度が高い精度が要求される記録媒体にとっては致命的な欠点となる。本発明はこのような欠点のない磁性薄膜をうることを目的とするものである。

本発明は鉄塩化物の溶液をその沸点付近の温度で加熱蒸発してえた蒸発煙を、酸化性ガス（空気）をキャリアガスとして加熱された基板上に導いてその表面に吹付け、熱分解反応によって該基板上に γ - Fe_2O_3 の薄膜を形成し、該薄膜を選元して Fe_2O_3 とした後、再び酸化して γ - Fe_2O_3 の磁性薄膜とする方法であって、従来の方法が鉄塩化物の溶液を噴霧状にして加熱した基板に吹付けていたのに対し本発明は鉄塩化物の溶液を加熱蒸発してえた蒸発煙を基板に吹付けることにより結晶粒子が均一緻密で表面の平滑な磁性薄膜をうることができるのである。以下、本発明を実施例と共に具体的に説明する。

鉄の塩化物には FeCl_3 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 又はこれらの混合物が使用される。 FeCl_3 も使用可能では

あるが沸点(1023℃)が高いので使用が困難である。溶媒にはアルコール、エーテル、アセトンあるいは水が使用される。これらの溶媒は FeCl_3 又は $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が酸化分解するときに必要な酸素を供給する。鉄塩化物を溶媒に溶解した溶液は蒸発槽で200℃～350℃に加熱されて蒸発煙となる。なお、鉄塩化物の酸化分解が行なわれない温度(約350℃以下)に加熱した熱容量の大きいホットプレートに溶液を滴下し、又吹付けて蒸発煙を生成してもよい。蒸発槽又はホットプレートの温度は使用される原料の沸点によって異なる。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は融点が36.5℃、沸点が280℃であるから加熱温度は200℃～350℃がよいが、 FeCl_3 は融点^でが300℃沸点が317℃であるから加熱温度は300℃～350℃を要する。この加熱温度は蒸発煙の発生速度と関係があるから後述の吹付け速度との関連において適当に決定すればよい。

蒸発煙は保温されたパイプにより空気をキャリアガスとして蒸発槽から蒸着槽に導かれる。

蒸着槽の内部には400℃～700℃に加熱された基板があつてパイプによってこの蒸着^槽に導入された蒸発煙はパイプの先端に設けたノズルから基板の表面に吹付けられる。基板の表面に吹付けられた FeCl_3 の蒸発煙は基板の熱により熱分解をして酸化鉄と塩酸ガスとなり、基板の表面には α - Fe_2O_3 の薄膜を形成する。基板の温度が400℃以下のときは熱分解反応が殆んどなく、またあつても酸化鉄被膜の形成は僅かである。基板の温度が700℃以上になると被膜の粒子が粗大となって表面の平滑を欠き均一な被膜がえられない。したがって基板の最適の加熱温度は550℃～650℃の範囲内にある。平滑で緻密な被膜をうるための要件は蒸発煙の基板に対する吹付け速度を早くすることにある。吹付け速度が遅いときは結晶の成長が大きく、粒子が粗大となる。これは基板の温度と関係があるから、温度に比例して吹付け速度を早くする必要がある。

〔実施例〕 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、100gを40ml

の水に溶解した溶液を $300 \pm 10^\circ\text{C}$ に温度調節のしてあるホットプレート⁽¹²⁾で定速で滴下して瞬間蒸発させた蒸発煙を、空気をキャリアガスとしてパイプによって導出し、これを 550°C に加熱したガラス基板の表面にパイプの先端に設けたスリット状のノズルから吹付けた、ガラス基板の表面には厚さ 2000 \AA の均一な厚さを有する $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の薄膜を形成した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の薄膜を析出したガラス基板を 350°C の水蒸気中で2時間加熱して Fe_2O_3 に還元し、さらに 300°C の空气中で2時間酸化して $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の薄膜をえた。なお、これらの薄膜が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ないしは $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることはX線、電子線解析によって確認された。最終的にえられた $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の磁気特性は測定の結果、保磁力 $H_c = 380 \text{ Oe}$ 、残留磁化 $B_r = 3000 \text{ ガウス}$ 、 $B_r/B_s = 0.6$ であった。

以上述べたように本発明の方法は、鉄塩化物を蒸発煙にして加熱された基板に吹付けて、酸化分解するため、鉄塩化物の溶液を直接、加熱

した基板に吹付ける従来法に比べて生成物の結晶が小さく、質が緻密で表面の平滑な磁性薄膜をうることができる特長を有する。

代理人弁理士 芝 崎 政 信

